

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-307259

(43)Date of publication of application : 05.11.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

H05B 33/14

(21)Application number : 10-129593

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 23.04.1998

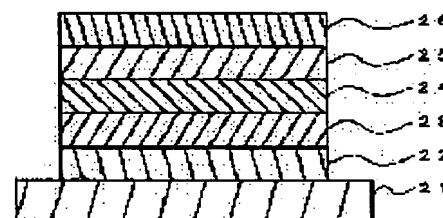
(72)Inventor : ARAI MICHIO

## (54) ORGANIC EL ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element having heat resistance, weather resistance, stable physical property and high productivity in mass production at a low cost.

SOLUTION: This organic EL element has a hole injection electrode 22, an electron injection electrode 26 and one or more kinds of organic layer relating to a light emitting function between these electrodes, and has a hole injection layer 23 between the organic layer and the hole injection electrode 22. This hole injection layer 23 having carbon as a main ingredient is doped by one or more kinds of element selected from B, Al, Ga, In, Tl and As and/or one or more kinds of compound selected from nickel oxide, chromium oxide, ferrous oxide, ferric oxide and molybdenum oxide, in order to make this EL element.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-307259

(43) 公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

A

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-129593

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(22) 出願日

平成10年(1998)4月23日

(72) 発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、耐候性を備え、物性が安定していて、しかも量産性が高く、低コスト化の可能な有機EL素子を提供する。

【解決手段】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能に関与する1種または2種以上の有機層を有し、前記有機層とホール注入電極との間にホール注入層を有し、このホール注入層は、炭素を主成分とし、これにB, Al, Ga, In, Tl およびAsから選択される元素の1種または2種以上、および/または、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄および酸化モリブデンから選択される化合物の1種または2種以上をドープしたものとした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能に関与する1種または2種以上の有機層を有し、

前記有機層とホール注入電極との間に無機ホール注入層を有し、

この無機ホール注入層は、炭素を主成分とし、これにB, Al, Ga, In, TlおよびAsから選択される元素の1種または2種以上、および/または、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄、および酸化モリブデンから選択される化合物の1種または2種以上を混合またはドーピングしたものである有機EL素子。

【請求項2】 前記無機ホール注入層の膜厚は、1～50nmである請求項1の有機EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL（電界発光）素子に関し、詳しくは、有機化合物からなる薄膜に電界を印加して光を放出する素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、電子注入電極とホール注入電極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子およびホールを注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子である。

【0003】有機EL素子の特徴は、10V前後の電圧で数100から数10000cd/m<sup>2</sup>ときわめて高い輝度の面発光が可能であり、また蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0004】ところで、有機EL素子として、ホール注入電極にスズドーピング酸化インジウム（ITO）透明電極を使用し、ホール注入輸送層等用のホール注入輸送性化合物にテトラアリーレンジアミン誘導体を使用した構成のものが知られている（特開昭63-295695号等）。

【0005】しかし、ITO透明電極上に直接例えばN, N, N', N'-テトラキス（-m-ピフェニル）-1, 1'-ピフェニル-4, 4'-ジアミンのようなテトラアリーレンジアミン誘導体の層を形成した場合にテトラアリーレンジアミン誘導体の結晶化や層の剥離によって発光寿命が十分でないという問題がある。

【0006】このような問題に対処するために、ITO透明電極とテトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層との間に、ホール注入輸送性化合物でもある4, 4', 4"-トリリス（-N-（-3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDATA）を含有する層を設け、ホール注入効果を得るとともに、両層の密着性を改善することが行われている（特

開平4-308688号等）。

【0007】しかしながら、例えば4, 4', 4"-トリリス（-N-（-3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミンはガラス転移温度が80℃程度であり、耐熱性が不十分である。有機EL素子は、実用上、高い電界強度下において使用されるものであって発熱からは逃れられないものであるため、4, 4', 4"-トリリス（-N-（-3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン等、有機材料の耐熱性の悪さは深刻であり、これに起因して発光寿命が十分でないという問題が生じる。

【0008】また、これらの有機材料が劣化したり、その界面における物性が悪化してくると、リーク電流による誤発光現象が生じるようになり、ダークスポットと称する非発光領域が発生、拡大し、表示品質を著しく損ねてしまう。

【0009】さらに、ホール注入層、電子注入層等を使用される有機材料は比較的高価である。このため、大盤のディスプレイや、量産品への応用を考えた場合、コストの低減が重要な問題となってくる。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性、耐候性を備え、リーク電流やダークスポットの発生が抑制可能で、物性が安定していて、しかも量産性が高く、低コスト化が可能な有機EL素子を提供することである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の構成により達成される。

（1） ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能に関与する1種または2種以上の有機層を有し、前記有機層とホール注入電極との間に無機ホール注入層を有し、この無機ホール注入層は、炭素を主成分とし、これにB, Al, Ga, In, TlおよびAsから選択される元素の1種または2種以上、および/または、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄、および酸化モリブデンから選択される化合物の1種または2種以上を混合またはドーピングしたものである有機EL素子。

（2） 前記無機ホール注入層の膜厚は、1～50nmである上記（1）の有機EL素子。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能に関与する1種または2種以上の有機層を有し、前記有機層とホール注入電極との間に無機ホール注入層を有し、このホール注入層は、炭素を主成分とし、これにB, Al, Ga, In, TlおよびAsの1種または2種以上、および/または、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄および酸化モリブデンから選択さ

れる化合物の1種または2種以上を混合またはドーブしたものである。

【0013】無機ホール注入層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものである。この層は、発光層に注入されるホールを増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。なお、無機ホール注入層に加えホール輸送層（または、ホール注入輸送層）を発光層との間に設けてもよいし、発光層をホール輸送発光層としてもよい。

【0014】ホール注入層を、無機材料を用いた層とすることにより、耐熱性が向上し、素子の寿命や耐候性を向上させることができる。また、比較的高価な有機物質と異なり、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらに、無機材料をホール注入層に用いることでITO等のホール注入電極との接続性、接着性も良好になる。また、熱拡散性が良好となり、素子の耐久性や寿命が向上する。

【0015】無機ホール注入層の厚さはホールを効率よく注入しうるものであれば特に限定されるものではない。具体的には形成材料によっても異なるが、通常、1～50nmが好ましい。無機ホール注入層が光を取り出す側にあるとき、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、好ましくは70%以上、特に80%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向がある。

【0016】無機ホール注入層を構成する材料としては、炭素を主成分とし、これにB、Al、Ga、In、TlおよびAsから選択される元素の1種または2種以上、および/または、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄、酸化モリブデンから選択される化合物の1種または2種以上を混合またはドーブしたものである。

【0017】上記B、Al、Ga、In、TlおよびAsから選択される元素の含有量としては、0.5～5at%が好ましく、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄、および酸化モリブデンは、それぞれ金属換算で、5～50at%程度混合、またはドーブすることが好ましい。

【0018】これらの材料を混合またはドーブする方法として、スパッタ法を用いる場合、ターゲットにこれらの材料をドーピングしたものをを用いてもよいし、ターゲット上にこれらの材料のチップを置いたり、反応性スパッタや2元スパッタとしてもよい。また、炭素膜成膜後にこれらの材料をイオン打ち込み法等によりドーピングしてもよい。

【0019】形成された炭素を主成分とする膜は、通常、非単結晶状態になっている。このような膜構造、お

よび膜組成は、XRD（X線回折）や、EPMA（電子プローブマイクロアナリシス）等により確認することができる。

【0020】上記無機ホール注入層は、スパッタ法やプラズマCVD等で形成することができるが、中でもRFスパッタ法が好ましい。

【0021】無機ホール注入層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用されるAr、Kr、Xe等の不活性ガスが使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくは10～100W/cm<sup>2</sup>の範囲である。また、成膜レートは5～100nm/min、特に10～50nm/minの範囲が好ましい。

【0022】本発明の有機EL素子は、上記絶縁性無機材料にて形成されたホール注入層を用いるときには、有機物質からなるホール注入層（または、発光層を除くホール注入輸送性物質を有する層）は用いないことが好ましい。

【0023】本発明の有機EL素子の構成例について説明する。図1は有機EL素子の1構成例を示す概略断面図である。図において、本発明の有機EL素子は、基板21と、その上に形成されたITO等のホール注入電極22と、無機ホール注入層23と、発光層24と、電子注入層25と、電子注入電極26とを順次有する。本発明の有機EL素子は、図示例の構成に限定されるものではなく、種々の変更、応用が可能である。

【0024】カラーディスプレイとする場合、例えば、基板上にITO等の第1のホール注入電極と、第1のホール注入層と、第1の発光層と、第1の電子注入層と、第1の電子注入電極とを順次積層し、その上に第2の電子注入層と、第2の発光層と、第2のホール注入層と、第2のホール注入電極とを順次積層し、さらにその上に、第3のホール注入層と、第3の発光層と、第3の電子注入層と、第2の電子注入電極とを順次積層した構成とすればよい。

【0025】あるいは、例えば、基板上に第1の電子注入電極と、第1の電子注入層と、第1の発光層と、第1のホール注入層と、第1のホール注入電極とを順次積層し、その上に第2のホール注入層と、第2の発光層と、第2の電子注入層と、第2の電子注入電極とを順次積層し、さらにその上に、第3の電子注入層と、第3の発光層と、第3のホール注入層と、第2のホール注入電極を順次積層する構成としてもよい。この場合、電子注入電極等は光透過性を確保するため、膜厚を100nm以下とすることが好ましい。なお、上記ホール注入層のうち、一層以上が本発明の無機ホール注入層であればよい。

【0026】必要に応じて、各ホール注入電極とホール注入層との間にホール注入輸送層、あるいはホール輸送

層を設けてもよいし、各電子注入電極と電子注入層との間に電子注入輸送層、あるいは電子輸送層を設けてもよい。また、前記積層体中、本発明のホール輸送層および／または電子輸送層は、必ずしも全てが層である必要はなく、一層以上あればよい。このような、積層体を複数積層する構造の場合、本発明のホール輸送層および／または電子輸送層を設けることで、耐熱性が向上し、酸化被膜などで有機層を挟み込むこととなるため耐候性が向上する。

【0027】これらの例では、1つの発光単位となる積層体を3層積層して、3原色発光によるフルカラーディスプレイ、あるいは3原色を同時に発光させ、ブロードな白色光源として機能させることができる構成となっている。

【0028】ホール注入電極は、通常基板側から発光した光を取り出す構成であるため、透明ないし半透明な電極が好ましい。透明電極としては、上記電子注入電極と同様、ITO（錫ドーパ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドーパ酸化インジウム）、ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられ、ITO（錫ドーパ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドーパ酸化インジウム）が好ましい。

【0029】ホール注入電極が、光を取り出す側の電極である場合、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向がある。

【0030】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すれば良く、好ましくは50～500nm、さらには50～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、製造時の膜強度やホール輸送能力、抵抗値の点で問題がある。

【0031】このホール注入電極層は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法、特にDCスパッタあるいはパルススパッタ法により形成することが好ましい。

【0032】有機層は、以下のような構成とすることができる。発光層は、ホール（正孔）および電子の輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0033】電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能、および、ホールを妨げる機能を有するものである。この層は、発光層に注入される電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0034】発光層の厚さ、電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異な

るが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0035】電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10～10倍程度とすればよい。電子の各々の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0036】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特願平6-110569号のフェニルアントラセン誘導体、特願平6-114456号のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0037】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーバントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01～20wt%、さらには0.1～15wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせることで、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0038】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げるができる。

【0039】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム、ビス（ベンゾ[f]-8-キノリノラト）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノラト）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノラト）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノラト）カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス（5,7-ジブromo-

8-ヒドロキシキノリノラト) アルミニウム、ポリ〔亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン〕等がある。

【0040】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリ

ノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0041】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってもよい。

【0042】このほかのホスト物質としては、特願平6-110569号に記載のフェニルアントラセン誘導体や特願平6-114456号に記載のテトラアリアルエテン誘導体なども好ましい。

【0043】発光層は電子輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0044】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーバントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0045】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーバントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0046】混合層に用いられるホール輸送性化合物および電子輸送性化合物は、各々、後述のホール輸送層用の化合物および電子輸送層用の化合物の中から選択す

ばよい。なかでも、ホール輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0047】電子輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリアルエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0048】ホール輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0049】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール輸送性化合物の化合物/電子輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0050】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0051】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することでもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0052】特に発光層として好ましいものに、8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体と、テトラアリアルベンジシン化合物に、ルブレ

ン、クマリン等の蛍光物質をドーピングした混合層が挙げられる。これらの混合比はアルミニウム錯体:テトラアリアルベンジシン化合物を1:1程度に混合した混合層に、ルブレ

ン等のドーピング蛍光物質を0.01~20

mol%ドーピングしたものが好ましい。  
39455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジシン化合物(トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0054】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ベリレン誘導体、ビリジ

ン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノ

ン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0055】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分ける場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いたり、上記絶縁材料を用いた電子注入層と組み合わせ用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0056】有機EL構造体各層を成膜した後に、SiO<sub>x</sub>等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重

合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50~1200nm程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0057】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防止

たり、機械的ダメージから保護するために、素子上に封止板を設けることが好ましい。封止板は、湿気の侵入を防ぐために、接着性樹脂等を用いて接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N<sub>2</sub>等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0058】封止板の材料としては、好ましくは平板状

であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、アルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。また、その製板方法としては、ロールアウト法、ダウンロード法、フュージョン法、フロート法等が好ましい。ガラス材の表面処理法としては、研磨加工処理、 $\text{SiO}_2$ バリアーコート処理等が好ましい。これらの中でも、フロート法で製板されたソーダ石灰ガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0059】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が $1\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim 10\mu\text{m}$ 、特に $2\sim 8\mu\text{m}$ が好ましい。このような直径のものは、粒長 $100\mu\text{m}$ 以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常 $1\mu\text{m}$ 程度である。

【0060】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に $2\sim 8\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0061】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤におけるスペーサーの含有量は、好ましくは $0.01\sim 30\text{wt}\%$ 、より好ましくは $0.1\sim 5\text{wt}\%$ である。

【0062】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0063】基板材料としては特に限定するものではなく、積層する有機EL構造体の電極の材質等により適宜決めることができ、例えば、Al等の金属材料や、ガラス、石英や樹脂等の透明ないし半透明材料、あるいは不透明であってもよく、この場合はガラス等のほか、アルミナ等のセラミックス、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したもの、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂などを用いることができる。

【0064】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0065】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等

で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0066】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0067】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0068】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0069】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフトロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0070】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0071】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0072】発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0073】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 $10^{-4}\text{Pa}$ 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1\text{nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0074】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着する



ことが好ましい。

【0075】有機EL素子は、直流駆動やパルス駆動等され、印加電圧は、通常、2～30V程度である。

【0076】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0077】＜実施例1＞ガラス基板上にRFスパッタ法で、ITO透明電極薄膜を100nmの厚さに成膜し、パターンニングした。このITO透明電極付きガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。透明電極表面をUV/O<sub>3</sub>、洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を $1 \times 10^{-4}$ Pa以下まで減圧した。

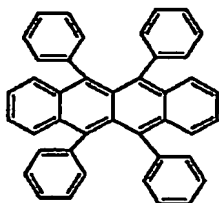
【0078】次いで、減圧状態を保ったまま、別のスパッタ装置に移し、スパッタ圧力0.5Paにて、無機ホール注入層を10nmの厚さに成膜した。その際スパッタガスにはArを用い、投入電力はRF100Wとし、成膜された膜が炭素を主成分とし、これにB、Al、Ga、In、TlおよびAsから選択される元素の1種または2種以上、または、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄、および酸化モリブデンから選択される化合物の1種または2種以上を、B、Al、Ga、In、TlおよびAsは、0.5～5at%、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化第1鉄、および酸化モリブデンは、それぞれ金属換算で、5～50at%程度含有するように成膜した。また、成膜された膜はアモルファスに微結晶が混在した状態になっていた。

【0079】さらに、減圧を保ったまま、N、N、N'、N'-テトラキス(m-ピフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)とを1:1で混合したものに、下記構造のルブレンを、5mol%ドーブしたものを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。

【0080】

【化1】

ルブレ



【0081】さらに、減圧を保ったまま、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)を蒸着速度0.2nm/secとして30nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0082】次いで、減圧状態を保ったまま、Mg・Ag(重量比10:1)を蒸着速度0.2nm/secで100nmの厚さに蒸着し、電子注入電極とし、保護電極としてAlを100nm蒸着し有機EL素子を得た。

【0083】最後にガラス封止板を貼り合わせ、有機EL素子とした。

【0084】また、比較サンプルとして、前記ITOホール注入電極上に、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス[N-(4-メチルフェニル)-N-フェニル-(4-アミノフェニル)]-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを蒸着速度0.2nm/secで50nmの膜厚に蒸着し、ホール注入層とし、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)を蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした他は、上記と同様にして比較サンプルを作製した。

【0085】各有機EL素子に直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流駆動を行ったところ、従来の比較サンプルと同等の発光が確認できた。また、リーク電流やダークスポットの発生は確認できなかった。

【0086】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、耐熱性、耐候性を備え、リーク電流や、ダークスポットの発生を抑制でき、物性が安定していて、しかも量産性が高く、低コスト化が可能な有機EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の一構成例を模式的に表した図である。

【符号の説明】

- 21 基板
- 22 ホール注入電極
- 23 無機ホール注入層
- 24 発光層
- 25 電子注入層
- 26 電子注入電極

【図1】

